

## 【特許請求の範囲】

1. (a) 水蒸気透過性であって、微細多孔質で伸縮性で熱可塑性のポリエステルポリウレタン又はポリエーテルポリウレタン層Ⅰ、及び

(b) 防水性であるが水蒸気透過性であって、親水性の連続した非多孔質ポリマー層Ⅱ、  
を有する可撓性の層状複合材料から成る、透湿性で防水性で可撓性のシームレス成形物品。

2. (a) 水蒸気透過性であって、微細多孔質で伸縮性で熱可塑性のポリエステルポリウレタン又はポリエーテルポリウレタン層Ⅰ、

(b) 防水性であるが水蒸気透過性であって、親水性の連続した非多孔質層Ⅱ、及び

(c) 少なくとも1つの布帛層、  
を有する可撓性の層状複合材料から成る、透湿性で防水性で可撓性のシームレス成形物品。

3. 層Ⅰのポリウレタンが、線状のヒドロキシシル基を末端とするポリエステル若しくはポリエーテルポリオール、ジイソシアネート、及び低分子量のジオールの反応生成物である請求の範囲第1又は2項に記載の成形物品。

4. 親水性ポリマーが、ASTMのD570による試験で、それ自身の重さの少なくとも5%の量の液体水を吸収することができる請求の範囲第1又は2項に記載の成形物品。

5. 親水性ポリマーが、伸縮性コポリエーテルエステル、伸縮性ポリウレタン又は伸縮性コポリエーテルエステルアミドから選択された請求の範囲第1又は2項に記載の成形物品。

6. 手袋、ミトン、靴下又はストッキングの形状の請求の範囲第1又は2項に記載の成形物品。

7. 手袋、ミトン、靴下又はストッキングの形状の請求の範囲第3項に記載の成形物品。

8. 手袋、ミトン、靴下又はストッキングの形状の請求の範囲第4項に記載の

成形物品。

9. 手袋、ミトン、靴下又はストッキングの形状の請求の範囲第5項に記載の成形物品。

10. 非多孔質の成形型を親水性ポリマーの溶液に浸し、それを乾燥してその型の上に親水性ポリマーのドライフィルムを作成し、次いでそのコーティングされた型を熱可塑性ポリエーテル又はポリエステルポリウレタンの溶液に浸し、次いでその型を、その熱可塑性ポリエーテル又はポリエステルポリウレタンの非溶剤である液体又は液体混合物を入れた浴の中に沈め、次いでそのコーティングされた型を乾燥し、最後にその型から成形物品を剥ぎ取ることを含む、請求の範囲第1項に記載の成形物品の製造方法。

11. 成形された布帛プレフォームを処理して撥水性にし、次いでその処理されたプレフォームを非多孔質の同様な形状の型に取り付け、その型を親水性ポリマーの溶液に浸し、それを乾燥して親水性ポリマーのドライフィルムを作成し、次いでそのコーティングされた型を熱可塑性ポリエーテル又はポリエステルポリウレタンの溶液に浸し、次いでその型を、その熱可塑性ポリエーテル又はポリエステルポリウレタンの非溶剤である液体又は液体混合物を入れた浴の中に沈め、次いでそのコーティングされた型を乾燥し、最後にその型から成形物品を剥ぎ取ることを含む、請求の範囲第2項に記載の成形物品の製造方法。

**【発明の詳細な説明】**

3次元のシームレスで防水性で透湿性で可撓性の複合材料物品

**発明の分野**

本発明は、手袋やストッキングのような衣類の布帛に使用される、3次元のシームレスで防水性で透湿性で可撓性の複合材料物品に関する。

**発明の背景**

薄くて透湿性で形状にフィットする物品の例えば手袋や靴下は、多くの末端用途、例えば医療、歯科又はクリーンルームの用途に有用である。

このような物品を作成する1つの便利な方法は、適当に成形された型を、型の表面を覆う連続フィルムを形成するように、液体のエラストマー組成物の中に単に浸すことである。次いでそのフィルムは乾燥され、型の形状の固体フィルムを生成する。液体水不透過性であるが透湿性のエラストマーを選択することによって、1つの工程で心地良い形状にフィットする手袋が容易に調製されることができる。好ましくは、その手袋は0.1～0.5mmのように薄く、望ましくは容易に伸長可能であるべきである。

型が浸されることができるとそのようなエラストマー組成物の1つの部類は、米国特許第4888829号明細書に開示のような、防水性で透湿性の微細多孔質ポリエステル又はポリエーテルポリウレタンコーティングを形成するものである。しかしながら、そのような微細多孔質ポリウレタンは、それらに対して水圧が加えられたとき、それらの液体水不透過性の一部を失う傾向にある。また、その

ような微細多孔質ポリウレタンは、汗などによって、気孔の閉塞や汚染を受け易い。

型が浸されることができるとエラストマー組成物のもう1つの部類は、乾燥されると、成形型の上に、非多孔質で液体水不透過性であるが、水蒸気透過性のフィルムを生成する親水性ポリマーの溶液である。一般に、そのような非多孔質フィルムは、引張変形下でのより高い弾性率から明らかなように、微細多孔質フィルムよりも堅い。これらの支持体のない非多孔質フィルムは、手袋や靴下のような物品として有用であるためにはある最小限の厚さであることを必要とするため、

そのような物品は、非常に心地良くはない。具体的には、それらは音がうるさくて堅く、乏しい適合性・手先の器用さをもたらす。形状適合性の手袋に有用なフィルム、あるいは上記の欠点のない布帛構造体に使用するフィルムを作成するのに有用なフィルムを提供することは望ましいであろう。

#### 発明の要旨

本発明は、可撓性の層状複合材料で作成された、手袋、靴下又はフィルムのようなシームレスの成形物品を提供することによって、上記の欠点を克服する。この複合材料の1つの層(I)は、微細多孔質で伸縮性で熱可塑性であって、水蒸気透過性のポリエステルポリウレタン又はポリエーテルポリウレタンである。第2の非多孔質層(II)は、防水性であるが水蒸気透過性であり、微細多孔質ポリウレタン層(I)のみのものよりも複合材料の防水性を改良する親水性の非多孔質連続ポリマーである。

1つの局面において、この物品は手袋の形態である。もう1つの局面において、これは靴下の形態である。

好ましくは、層IIは厚さ0.5〜2ミルであり、層Iは厚さ5〜

50ミルである。

「親水性」とは、その材料が水に対して強い親和性を有し、水の分子をその中を通して輸送できることを意味する。水に対する親和性の便利な尺度は、特定の条件下でポリマーに吸収された水の量である。ASTMのD570は、プラスチックの水の吸収を測定するためのそのような標準的試験法である。本願で用いる場合、親水性とは、重量で5%より多い水吸収(ASTMのD570による24時間水吸収)を示す全てのポリマーに対するものである。

「微細多孔質」とは、層が、1つの面から他方の面まで非常に小さい連続気孔を有することを意味する。

「透湿性」とは、その物品が、蒸発した汗のような水蒸気を通過する能力を有することを意味する。

「形状適合性」とは、手袋や靴下などが手や足のまわりにぴったりフィットすることを意味する。手袋は、着用者に良好な感覚を保つには、薄くて伸縮性であ

ることが必要である。

「非多孔質」とは、層を貫く気孔や通路が存在しないことを意味する。1つの結果は、その層が空気透過性でないことである。

「成形物品」とは、3次元の空間構造を占める形態を意味する。衣服にあてはめると、それは平面状フィルムよりもむしろ、手袋、帽子又は靴下を意味する。

#### 図面の簡単な説明

図1は、例1で説明するサンプルの横断面の400倍の顕微鏡写真である。

図2は、例4で説明するサンプルの横断面の200倍の顕微鏡写真である。

図3は、比較例C-1で説明するサンプルの横断面の200倍の

顕微鏡写真である。

図4は、比較例C-5で説明するサンプルの横断面の60倍の顕微鏡写真である。

図5は、比較例C-4で説明するサンプルの横断面の100倍の顕微鏡写真である。

図6は、例11で説明するサンプルの横断面の100倍の顕微鏡写真である。

図7は、例12で説明するサンプルの横断面の75倍の顕微鏡写真である。

図8は、例13で説明するサンプルの横断面の55倍の顕微鏡写真である。

#### 発明の詳細な説明

##### 層I-ポリウレタン

層Iに使用される微細多孔質で伸縮性の熱可塑性ポリエステルポリウレタン又はポリエーテルポリウレタンは、好ましくは、室温において、純粹ゴムと純粹熱可塑性材料の中間の回復特性を有する。

層Iのポリウレタンは、多様なポリオール、ポリアミン及びポリイソシアネートと反応されることが出来る多様な前駆体を基礎にすることができる。周知のよう、得られるポリウレタンの特定の属性は、反応体、反応順序及び反応条件の適切な選択によって、大きな範囲まで調整されることが出来る。

層Iの好ましいポリウレタンは、線状のヒドロキシル基を末端とするポリエステル(ポリエーテルポリオール又はポリエーテル/ポリエステル配合物が使用さ

れることもできる)とジイソシアネートを基本にし、2官能性で低分子量の反応体を少量添加した伸縮性ポリウレタンである。その2官能性反応体の成分は、1工程の重合の

開始時に他の反応体と一緒に、又は主として連鎖延長剤として作用することができる後の段階で、あるいは部分的に開始時に部分的に後で添加されることができる。

層Iについての特に好ましいポリウレタンは、ジオールとジイソシアネートとの反応によってポリエステルから誘導されたものである。米国特許第2871218号明細書から公知なように、数多くのいろいろなポリエステル、ジオール及びジイソシアネートが使用されることができるが、特に適切なポリウレタン系は、エチレングリコールとアジピン酸から得られたポリエステルが、1,4-ブチレングリコールと4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートと反応した系である。

ポリエステルとジオールのモル比は、極めて広い制限の中で変わることができるが、ポリエステルとジオールの組合せのモル数は、得られるポリマーが未反応のヒドロキシル基又はイソシアネート基を本質的に含まないように、ジイソシアネートのモル数と本質的に同じに設定される。

層Iの好ましいポリウレタンポリマーは、ジイソシアネートとモノマーのジオール、及び分子量1000～3000のポリエステルポリオール若しくはポリエーテルポリオールから作成された線状ポリウレタンであって、ジメチルホルムアミド中で少なくとも0.5dl/gの極限粘度数を有するポリウレタンである。

層Iの特に好ましいポリウレタンは、約3.0～4.0%、例えば約3.5%の窒素含有率を有することができる。このような物質は、ポリエステル/グリコールの比を高め、4.5%以上のような比較的高い窒素含有率を有するポリウレタンに対比し、少ないジイソシアネートの要求量とすることによって作成されることができる。

このポリマーは、塊状重合プロセスによって調製されることができ、適当な溶媒中で溶解されることができ、又は次いで溶液重合プロセスによって溶液中で直

接調製されることもできる。

このポリマーは、通常の安定剤、フィラー、加工助剤、顔料、染料、及び添加剤の例えば表面活性剤や防水剤を含むことができ、請求の範囲においてポリマー含有物が引用されている場合、これは、ポリマーの10重量%までを置き換えることができるそのような任意の添加剤を含む。

層Iに適切であることが見出されているもう1つのポリウレタン系は、カプロラクトンから誘導されたポリエステルを使用する。このようなポリウレタンは、英国特許第859640号明細書に記載されている。

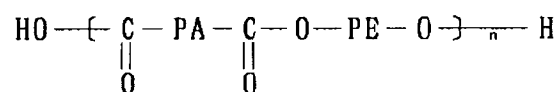
#### 層II-非多孔質ポリマー

次に層IIの親水性ポリマー成分に移ると、それはASTMのD570に従って試験した場合、5%より高い24時間水吸収値を有する必要がある。

層IIは、米国特許第4194041号明細書に開示のような材料から作成されることができ、この開示事項は本願でも参考にして取り入れられており、限定されるものではないが、ポリ(エステル)、ポリ(アミド)、セルロース誘導体、ポリ(アクリル酸)及びその同族体、親水性不純物を含む天然又は合成ゴム、コポリオキサミド、ポリユリア、高分子電解質、ポリ(ホスフェート)、ポリ(ビニルアミン)、ポリ(ビニルアルコール)、ポリ(エーテル)及びそのコポリマー、ポリ(チオエーテル)、ポリチオエーテル-ポリエーテル、コポリ(エピクロロヒドリンエーテル)、ポリ(スルホスフェート)、コポリエステル-エーテル、及びこれらの誘導体又は混合物などの親水性エラストマーから作成されることができる。

好ましくは、親水性ポリマーは、コポリエーテルエステル、ポリウレタン又はコポリエーテルエステルアミドである。これらのポリマーはいずれも水蒸気に対して透過性であるが、液体水に対して高度に不透過性である。

好ましい部類は親水性コポリエーテルエステルアミドである。これらのポリマーは、文献「"Thermoplastic Elastomers - A Comprehensive Review" 編集: N. R. Legge, G. Holden and H.E. Schroeder」に記載のポリエーテルブロックアミドポリマー化学の全般的な族の一部である。これらのコポリマーの一般式は、



であり、ここでPAはポリアミドブロックであり、PEはポリエーテルブロックである。これらの樹脂の開発は米国特許第4230838号明細書に記載されており、また、この特許は、ポリエステルブロックにポリ（アルキレンオキシド）グリコールを用いて親水性グレードを発展させる可能性を論じている。このような樹脂の典型的な例は、Elf Atochem North Americas社から入手可能なPEBAX（商標）MX1074である。この特殊なポリマーの24時間水吸収能力は、ASTMのD570に従って試験して約48%である。

好ましい親水性コポリエーテルエステルポリマーは、ジカルボン酸の繰り返しの長鎖のエステル単位と長鎖のグリコールを含み、さらに、ジカルボン酸の繰り返しの短鎖のエステル単位と短鎖のグリコールを含むセグメント化されたコポリエステルである。グリコールはエーテル単位を含むことができ、その場合、コポリエステルは時にはコポリエーテルエステルと称される。親水性コポリエーテルエステル組成物は、オスタプチェンコの米国特許第4493870

号明細書と米国特許第4725481号明細書の教示に見ることができる。親水性コポリエーテルエステルの典型的な例は、E.I. DuPont de Nemours and Co.から入手可能なHytre1（商標）HTR8171である。この特殊なポリマーの24時間水吸収能力は、ASTMのD570に従って試験して約61%である。

好ましい親水性ポリウレタンポリマーは、親水性を付与するオキシエチレン単位の高い濃度を有するセグメント化されたブロックコポリマーである。このような親水性ポリウレタンの適切な組成物は、例えばGoreの米国特許第4194041号明細書とHennの米国特許第4532316号明細書の教示、及び文献「N.S. Schneider, J.L. Illinger and F.E. Kanasz による Journal of Applied Polymer Science の47巻1419頁」などに見ることができる。親水性ポリウレタンはいろいろな形態、例えば固体樹脂、反応性プレポリマー、有機溶媒又は混合溶媒の溶液などで市販されている。



調製－成形物品

本発明は、複合材料の製造方法にも関わる。1つの方法において、本発明のシームレスで防水性であって透湿性で形状適合性の物品は、非多孔質の成形型を、親水性ポリマー（層II）の溶液を入れた浴の中に浸し、制御された速度でその溶液からそれを引き上げ、その表面を覆う溶液の所望の分布を得ることによって作成されることができる。次いで溶媒が、例えば乾燥によって、コーティングされた型から除去され、型の上に親水性ポリマーの薄い固体のフィルムを形成する。ポリマーが、ポリウレタンプレポリマーの場合のように反応性であれば、そのフィルムは硬化され、非多孔質フィルムの生成プロセスを完了する。このような硬化プロセスの例は、周囲の水分との反応、加熱してプレポリマーに混入された何らかの硬化剤を除く(unblock)、又はそれをいろいろな形態の放射エネルギーに曝して硬化反応を開始・伝搬させることによるものでよい。

非多孔質の親水性コーティングの層IIをその上に備えた型は、次いでジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドンなどのような、その使用した非溶剤(non-solvent)と混和する極性溶媒中の熱可塑性ポリウレタン層I組成物の溶液の中に浸され、制御された速度で溶液から引き上げられる。次いでコーティングした型が処理され、その表面上の溶液の所望の分布を得る。次いでそのコーティングされた型は、ポリウレタンコーティングを微細多孔質で水蒸気透過性のコーティングに変えるため、非溶剤又は溶媒／非溶剤の混合物（又は複数の混合物）を入れた浴の中に沈められる。非溶剤の典型的な例のいくつかは、水、アルコールの例えばメタノール、エタノール、イソプロピルアルコールである。併しながら、水が、環境問題とその取扱いの容易性のため好ましい。このようにして作成された複合成形物品は、それを成形型から除去した後又は前に、周囲の条件下又はオープン中で乾燥される。

この複合構造の付加的な長所は、親水性ポリマー層IIの膨張のおかげで、成形物品が乾燥しているときに比較し、湿っているときに、成形物品が割合に容易に型から剥がされることである。

あるいは、微細多孔質層を形成するため、型が先ず層Iのための熱可塑性ポリ

ウレタンの溶液に浸されることもできる。これが完了した後、親水性ポリマー層が形成されることができる。好ましくは、型は手又は足の形状である。

もう1つの態様において、親水性ポリマー層IIが、2つの微細多孔質ポリウレタン層の間にサンドイッチされることもできる。この反対に、微細多孔質ポリウレタン層Iが、2つの親水性ポリマー層の間にサンドイッチされることもできる。

また、織物又は不織布の成形された布帛ライナー（伸長可能であってもなくてもよい）のような布帛の上に複合コーティングを形成することによって、上記の複合物品に高められた強度が与えられることもできる。仕上げられた物品の手触り又はドレープは、コーティング用液体の布帛ライナーへの浸透の深さを調節することによって制御されることができる。このことは、コーティング用液体（複数でもよい）が瞬時にライナーを濡らさないように撈水剤で布帛ライナーを処理することによって、布帛ライナーの表面特性を変化させることにより行われることができる。このため、コーティング堆積と凝固開始の時間間隔が、浸透の程度を調節するために使用されることができる。布帛ライナーが適切に処理された後、複合コーティングがいくつかの方法で形成されることができる。例えば、

(1) 処理した布帛ライナーの上に非多孔質ポリマー層を形成し、その上に微細多孔質ポリマー層を形成する。

(2) 処理した布帛の上に微細多孔質ポリウレタン層を形成し、その微細多孔質フィルムの上に非多孔質ポリマー層を形成する。

(3) 微細多孔質ポリウレタン層の2つの層の間に非多孔質ポリマー層をサンドイッチする。

#### シームレスの成形物品の調製の例

溶液A：

親水性の非多孔質コポリエーテルエステルのエラストマーの溶液を次のようにして調製した。

40℃に加熱した10ガロンのVersamix（ニューヨーク州にある Charles Ross & Son Co.）の中に、19000グラムの1,1,2-トリクロロエタンを、

2200gの親水性コポリエーテルエステルエラストマー（Hytre1（商標）HTR8171）と一緒に装填した。透明な溶液を得るために、全物質を3時間攪拌した。

次いで溶液を取り出し、室温で貯蔵した。

溶液B：

熱可塑性ポリエステルポリウレタンの溶液を次のようにして作成した。

40℃に加熱された10ガロンのVersamixの中に、12200gのN,N-ジメチルホルムアミド（DMF）、及びMDI（ジフェニルメタンジイソシアネート）にポリカプロラクトンジオールを反応させて（連鎖延長剤としてブタンジオールを使用）得られた3100gの熱可塑性ポリエステルポリウレタンTPUI（約25000の重量平均分子量、1.18の比重、1～2%の24時間水分吸収）を装填した。この全物質を、透明な溶液を得るために、窒素下で4時間ミキサー中で攪拌した。この溶液をミキサーから取り出してプラスチック容器に入れ、周囲の条件下で放冷した。

前記溶液の13527gを前記ミキサーの中に、458ccの蒸留水と67.5gの非イオン系界面活性剤（FLUORAD（商標）、スリーエム社から入手のFC-430）の混合物と一緒に再度装填した。全物質を周囲の温度で1時間攪拌し、透明な溶液を得た。次いでこの溶液をミキサーから取り出し、周囲の条件下で貯蔵した。

#### 例 1

非多孔質のセラミック手型（ニュージャージー州にあるゼネラルポースレイン社から入手の光沢仕上）を、Hytre1溶液Aの中に浸した（指から最初に）。次いでその型を制御された速度で引き上げ、指先を下に向けて3分間にわたってしずくを落とした。この後、型を逆さにし、指先を上に向けて60秒間にわたってしずくを落とした。型を再び逆さにし、指先を下に向けて空気乾燥させた。

このようにしてコーティングされた型を、ポリウレタン溶液Bの中に浸した。次いでその型を制御された速度で引き上げ、指先を下に向けて1分間にわたって

しずくを落とし、次いでその型を逆さにし、指先を上に向けて30秒間にわたってしずくを落とし、最後に、指先を下に向け、50/50のDMF/水（ジメチルホルムアミド）混合物の中に型を沈めた。DMF/水の混合物中で15分間経過後、型を引き上げ、次いで水中に45分間沈め、その後その型を引き上げ、空気乾燥に供した。手袋と型の間に水を注入することによって、手袋の成形物品がその型から容易に剥ぎ取られた。その手袋を、掌と掌の裏の領域の種々の特性について破壊試験を行い、その結果を表1に列挙した。

#### 例 2

例1と同じ手順を用いたが、但し、溶液Bに浸した後、50/50のDMF/水と水の中の浸漬時間をそれぞれ15分と75分にした。

#### 例 3

例1と同じ手順を用いたが、但し、ビスク仕上のセラミック手型（ゼネラルコーズレイン社から入手）を使用し、溶液Bに浸した後、50/50のDMF/水と水の中の浸漬時間をそれぞれ5分と45分にした。

#### 例 4

例3と同じ手順を用いたが、但し、工程2の際に、溶液Bに浸した後、コーティングされた手型を水中のみに60分間沈めた。

#### 比較例 C-1

例1と同じ手順を用いたが、但し、型を溶液Aの中に浸さなかった。型をポリウレタン溶液Bにのみ浸した。また、ビスク仕上を有する手型を使用した。その結果、作成された手袋は親水性の非多孔

質ポリマーフィルム層を有しない。手型から剥ぎ取る際に、その手袋は、指の股の部分で破れた。

#### 比較例 C-2

光沢仕上のセラミック手型を溶液Bに浸し（指から最初に）、制御された速度で引き上げ、指先を下に向けて1分間にわたってしずくを落とした。次いでその型を逆さにし、指先を上に向けて20秒間にわたってしずくを落とした。次いでその型を再び逆さにし、水中に90分間沈め、その後で引き上げて空気乾燥した

。このように、手袋は親水性の非多孔質ポリマー層を有しない。次いで乾燥された手袋を手型から剥ぎ取った。剥ぎ取られた手袋は弱く、その剥ぎ取りの過程で指の股の部分が破れた。

表1

	例					
	1	2	3	4	C-1	C-2
<u>掌の領域の裏からのサンプル</u>						
厚さ <sup>1)</sup>	7.80	7.20	8.36	12.3	9.30	3.40
MVTR <sup>2)</sup>	1502	1418	1109	1081	1902	7327
Suter試験 <sup>3)</sup>	P3	P3	P3	P3	F1	F1
水侵入圧力 <sup>4)</sup>	119	123	114	108	—非常に低い*	—
100%歪み応力 <sup>5)</sup>	289	288	258	180	114	176
破断応力 <sup>6)</sup>	797	823	713	351	311	578
破断伸び <sup>6)</sup>	539	545	551	418	472	483
引裂伝播 <sup>6)</sup>	48.5	51.9	49.8	58.3	33.0	35.0
<u>掌の領域からのサンプル</u>						
MVTR <sup>2)</sup>	1996	1707	1222	1222	1215	4123
Suter試験 <sup>3)</sup>	P3	P3	P3	P3	F1	P2
水侵入圧力 <sup>4)</sup>	120	124	110	120	—非常に低い*	—

1) デイリー(Dalley)の米国特許第5036551号明細書の「厚さ」に記載の通り。単位はミル。

2) デイリーの米国特許第5036551号明細書の「水蒸気透過速度」に記載の通り。

単位は $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{日}$ 。

3) 連邦試験方法標準規格No. 191A5512法による。単位はpsi。

MIL-C-21852のタイプIII、分類Iの拘束に見合うタフタ布帛の拘束を使用した。

4) 連邦試験方法標準規格No. 191A5516法による。最初の文字F又はPは、それぞれサンプルが水の漏れを生じたか又は生じなかったかを示す。2番目の数字は、このことが生じた圧力(psi)を示す。

5) ASTM D882-83による。応力の単位はpsi。

6) ASTM D1938による。単位はサンプルの厚さ1インチあたりの最大荷重。

\*) 正確に測定できず、1~5psiのいずれか。

例1と同じ手順を用いたが、但し、ビスク仕上を有するセラミック手型を使用した。この手袋を水蒸気透過速度について試験し、その値は掌の領域で1186であった。次いでその手袋の防水性を、米国特許第5036551号明細書に提示された「液体水の漏れ」試験法に従ってチェックした。その手袋は合格の評価を受けた。

図1、2、及び3は、それぞれ例1、4、及びC-1に記載したサンプルの横断面の走査電子顕微鏡写真を示す。

#### 例6

溶液C：

45℃に加熱された10ガロンのVersamixの中に、17759gの溶液Aを3541gの1,1,2-トリクロロエタンと一緒に装填した。全物質を1時間攪拌した。次いで透明な溶液を取り出し、以降の使用のために室温で貯蔵した。

溶液D：

まず、3550gの熱可塑性ポリエステルポリウレタンTPU2（マイルズ社から入手したTexin（商標）480A、重量平均分子量は133000、比重は1.20、24時間水吸収は1.5%）と19310gのDMFを、40℃において、10ガロンのVersamixの中で5時間混合することによって溶液を調製した。次いでその溶液を取り出し、以降の処理のために周囲の条件下で貯蔵した。この溶液の20517gを50℃のVersamixの中に再び装填し、100gの界面活性剤（Fluorad（商標）FC-430）、721gの蒸留水、及び110gの消泡剤（BYK Chemieから入手したBYK（商標）-066）の予め配合された混合物を添加した。その全物質を150分間混合し、透明で均一な液体を得た。次いでこの液体を取り出し、周囲の条件下で貯蔵した。

溶液Cの中に非多孔質の手型（ビスク仕上）を浸した（指を最初に）。10秒後、その型を制御された速度で引き上げ、60秒間にわたって過剰の液体のしずくを落とした。その後、型を静かに回転し、逆さにし、指先を上に向けて150秒間にわたって液体のしずくを落とした。次いでその型を再び逆さにし、指先を

下に向けてさらに180秒間にわたってしずくを落とした。次いでその型を、指先を上に向けて空気中で完全に乾燥させた。コーティングが乾燥した後、その全手順を繰り返した。

このようにしてコーティングされた手型をポリウレタン溶液Dの中に浸した。次いでその型を制御された速度で引き上げ、指先を下に向けて1分間にわたってしずくを落とし、次いでその型を静かに逆さにし、回転させ、指先を上に向けて60秒間にわたってしずくを落とし、最後に、その型を、指先を下に向けて水の中に沈めた。60分後、その型を引き上げ、過剰の水を除去し、次いでそのコーティングされた型を80℃のオーブン中で30分間乾燥した。次いで乾燥した型を水の中に沈め、その型から手袋を剥ぎ取り、空気乾燥した。

掌又は掌の裏の部分からサンプルを採取し、種々の特性についてその手袋を破壊試験した。そのデータを表2に示す。

#### 比較例C-3

例6と同じ手順を用いたが、但し、型を溶液Cの中に浸さなかった。型をポリウレタン溶液Dのみの中に浸した。手型から剥ぎ取る際に、その手袋は指の股の部分で破れた。

表 2

	例 6	比較例 C - 3
厚さ <sup>1</sup>	9 . 6 3	1 2 . 5 8
M V T R <sup>2</sup>	7 1 3	1 9 9 6
S u t e r 試験 <sup>4</sup>	P 3	F 1
水侵入圧力 <sup>3</sup>	1 7 3	6
1 0 0 % 歪応力 <sup>5</sup>	6 8 6	8 2
破断応力 <sup>5</sup>	1 6 7 7	4 0 3
破断伸び <sup>5</sup>	3 1 3	3 8 3
引裂伝搬 <sup>6</sup>	6 2 . 7	2 3 . 5

例 7

例 6 と同じ手順を用いたが、但し、比較的薄い親水性コーティングを形成するため、手型を溶液 C には 1 回だけ浸した。次いで例 5 と同様にして手袋の防水性をチェックした。この手袋は合格の評価を受けた。掌の領域で、M V T R は 1 2 2 3 であり、S u t e r 試験は、3 p s i の水圧で漏れを全く示さなかった。

例 8

この例では、米国特許第 4 5 3 2 3 1 6 号明細書、米国特許第 5 0 3 6 5 5 1 号明細書の教示に従って作成された親水性ポリオキシエチレンポリエーテルポリウレタンを使用した。この親水性ポリウレタンの水分硬化フィルムを A S T M の D 5 7 0 に従って試験した場合、2 4 時間水吸収は 1 3 2 % であった。

溶液 E :

この親水性で反応性のポリウレタンの約 1 0 0 g を、2 2 5 g の

テトラヒドロフラン ( T H F ) と 7 5 g の D M F の混合物中に溶かすことによって溶液を調製した。室温での混合が、透明な溶液を得るために必要であった。

きれいな 3 0 0 m l のガラスビーカーを、溶液 E の中に手で浸し、その溶液から静かに引き上げ、周囲の水分と反応させることにより 2 4 時間にわたって乾燥並びに硬化させた。

次いでそのコーティングされたガラスビーカーを、溶液 D の中に手で浸し、過剰の液体のしずくを落とし、周囲の条件下で乾燥させる前に 6 0 分間水中に沈めた。次いで乾燥された成形物品をガラスビーカーから剥ぎ取り、それに水を満たすことによって漏れについて試験した。水の漏れは全く検出されなかった。

次いでその物品を空気乾燥し、底の端部を切り取ってチューブを作成し、次いでそれを切り開いて平坦なフィルムを作成した。厚さが約 3 0 ミルのフィルムの領域において、M V T R は 8 7 9 であり、水侵入圧力は 1 7 2 p s i であり、そのフィルムは、S u t e r 試験で 2 . 2 5 p s i の圧力であっても、漏れを全く示さなかった。これらの結果は、比較例 C - 3 の結果と比較すると、本発明の改良された防水性を実証している。

例 9



溶液 F :

ソルオールケミカル社から透湿性ポリウレタンの溶液 SOLUCOTE TOP 932 (固形分約42%) を入手した。20ミルの引落棒 (BYK Gardner) を用い、剥離紙の上にこの溶液からフィルムを注型し、周囲の条件下で乾燥した。次いで剥離紙からそれを剥がし取る前に、その乾燥されたフィルムを155℃のオーブンの中で5分間加熱した。このフィルムの24時間水吸収は66%であった。

SOLUCOTE TOP 932の溶液の125gに、132gのトルエンと243gのDMFを室温で混合することによって、SOLUCOTE TOP 932の溶液を希釈した。きれいな300mlのガラスビーカーを、溶液Fの中に手で浸し、その溶液から静かに引き上げ、周囲の条件下で乾燥させ、曇ったフィルムを作成した。次いでそのコーティングされたガラスビーカーを155℃のオーブン中で90秒間加熱した。

次いでそのコーティングされたガラスビーカーを、溶液Dの中に手で浸し、過剰の液体のしずくを落とし、周囲の条件下で乾燥させる前に60分間水中に沈めた。次いで乾燥された成形物品をガラスビーカーから剥ぎ取り、空気乾燥した。次いで底の端部を切り取ってチューブを作成し、さらにそれを切り開いて平坦なフィルムにした。厚さが約30~35ミルのフィルムの領域において、MVT Rは1483であり、水侵入圧力は26psiであった。これらの結果は、比較例C-3に詳細に示した微細多孔質ポリウレタンだけから作成した物品に勝る複合材料物品の改良された防水性を示している。

#### 例 10

大きな試験管 (直径約3インチ) の形状のきれいなガラス型を、約5インチの高さまで溶液Fの中に手で浸し、静かに引き上げ、周囲の条件下で乾燥させ、曇ったフィルムを作成した。次いでコーティングされたガラス型を155℃のオーブンの中で2分間乾燥した。次に、そのコーティングされたガラス型を約5インチの高さまで溶液Dの中に手で浸し、過剰の溶液のしずくを落とし、周囲の条件下の空气中で乾燥させる前に60分間水中に沈めた。次いで乾燥させた成形物品をガラス型から剥ぎ取り、水を満たした。水の漏れは全く検出されなかった。次

いでその物品を乾燥させて切り開き、以降の試験に供した。厚さが約25ミルの領域のフィルムにおいて、

M V T R は 1 4 9 7 であり、水の侵入圧力は 1 4 p s i であり、S u t e r 試験において、そのフィルムは 1 . 5 p s i の圧力でのみ漏れを示した。比較例 C - 3 の物品の結果と対比すると、本物品は改良された防水性を有することが分かる。

#### 布帛支持体を有するシームレス成形物品の調製の例

これらの例は、布帛支持体で強化された上記の複合フィルムを作成することによる、シームレス靴下インサートの作成に関する。使用したメリヤス生地は、フルオロ系薬剤をベースにした撥水剤で処理し、A A T C C 法 N o . 1 1 8 - 1 9 8 3 による6のオイル等級を付与した、ファッションカラーのニーソックス（100%ナイロンで作成、ソルトレークシティ U T 8 4 1 3 0 にあるアメリカンストアーズ商社より支給）であった。処理前は、オイル等級は1未満であり、水で容易に湿潤された。

#### 例 1 1

工程 1：処理されたニーソックスを靴型（ニューヨーク州にあるスターリングラスト社から入手の男性サイズ10のもの）に履かせ、適当に伸ばし、靴型の形状にぴったり合わせた。次いでその全アセンブリーを溶液 A の中に浸し（爪先を最初に）、爪先を下に向けて3分間にわたってしずくを落とした。次いで靴型を逆さにし、爪先を上に向けて60秒間にわたってしずくを落とし、次いでそれを爪先を下に向けて空気乾燥した。

工程 2：親水性ポリマーでコーティングされた布帛をその上に有する上記の靴型を、次いで溶液 B の中に浸し（爪先を最初に）、引き上げ、1分間にわたってしずくを落とし、48時間水の中に沈めた。次いでその靴型を水から取り出し、空気乾燥した。乾燥の後、靴型から複合コーティングを剥ぎ取り、軟らかくて伸縮性で靴下インサートとして役立つことができるシームレスの靴形の物品を得た。

。次いでその物品を、水蒸気透過性と防水性について試験した。これらの結果を

表3に列挙した。

上記の靴下インサートを足に付けると、それはぴったりしたフィットを与え、その透湿性のため、及び足を曲げるに要する力が僅かなため、非常に心地良かった。また、上記の靴下インサートに500ccの水を満たし、何らかの漏れの兆候を観察することによって、水の漏れについて試験した。該靴下インサートを水の漏れは全く観察されなかった。

#### 例 1 2

例11と同じ手順を用いたが、但し、先ず水中に16時間沈めて工程2を行った。次いで乾燥された微細多孔質層（処理した布帛支持体の上）に、例11の工程1と同様にして親水性ポリマーの薄い層をコーティングした。例11と同様な観察を行ったが、水で満たしたときに水の漏れは全く示さなかった。

#### 比較例 C-4

例11と同じ手順を用いたが、但し、微細多孔質層の上に親水性コーティングを堆積しなかった。このサンプルは、例11と12のサンプルよりもさらに軟らかくて伸縮性であった。これは極めて形状適合性で心地良かったが、500ccの水で満たしたとき、孤立したコーティングの欠陥（ピンホールのようなもの）によって漏れを生じ、僅かな圧力下で微細多孔質層を貫く水のしみ出しの兆候を示した。

#### 比較例 C-5

比較例C-4と同じ手順を用いたが、但し、撈水剤で布帛支持体を処理しなかった。このサンプルもまた形状適合性であったが、水で満たすと、しみ出しの兆候を示した。

表3

	例				
	11	12	C-4	C-5	基材布帛
<u>爪先の領域からのサンプル</u>					
MVTR <sup>2</sup>	644	1215	1852	2155	5573
Suter試験 <sup>4</sup>	F2	P3	F1	F1	--
<u>かかとの領域からのサンプル</u>					
MVTR <sup>2</sup>	846	9111	2948	2539	5573
Suter試験 <sup>4</sup>	F2	P3	F1	F1	--

図4、5、6、及び7は、それぞれ例C-5、C-4、11、12に記載のサンプルの横断面の走査電子像を示す。

#### 例13

93/7の綿/Lycra(商標)スパandex(R. H. Macy and Co. 社から入手した婦人のスタイル9031チャータークラブ)をフルオロ系薬剤で処理し、#6のオイル等級を得た。処理前は、その靴下のオイル等級は#1未満であった。次いでその処理された靴下を、例11に記載した工程1と2に従ってコーティングしたが、但し、より小さい靴型(婦人サイズ6)を使用した。次いでその靴型を水から取り出し、空気乾燥した。次いでコーティングされた靴下を靴型から剥ぎ取り、シームレスの成形物品を得た。元の靴下よりも堅かったが、そのコーティングされた靴下は、足にピッタリして心地良いフィットを与えるのに十分伸縮性で

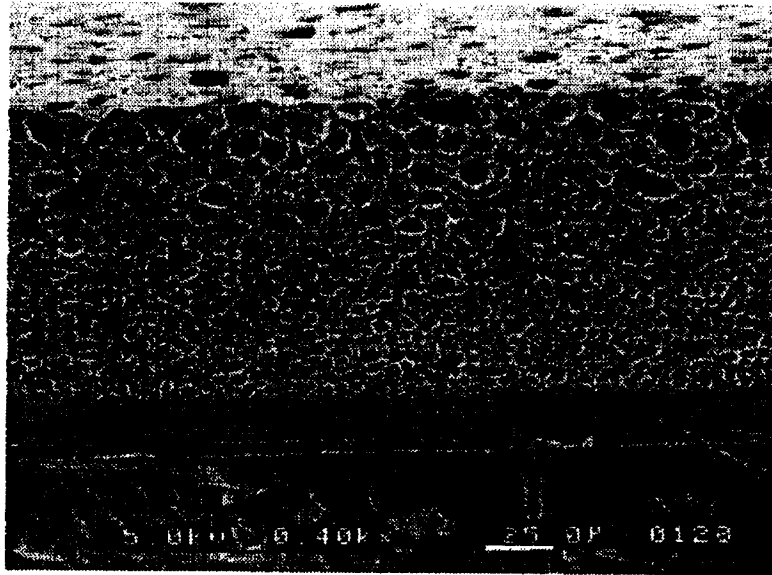
軟らかかった。このコーティングされた靴下は、500ccの水を満たしたとき、水の漏れの兆候を示さず、足首の直ぐ上の部分でのMVTRは422であった

。

図8は、例13に記載のサンプルの横断面の走査電子顕微鏡写真を示す。

【図1】

**FIG. 1**



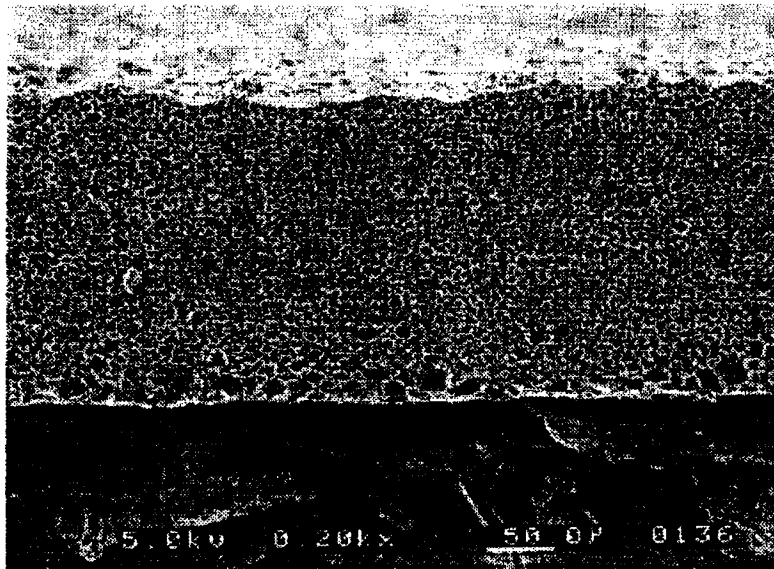
【図2】

FIG. 2



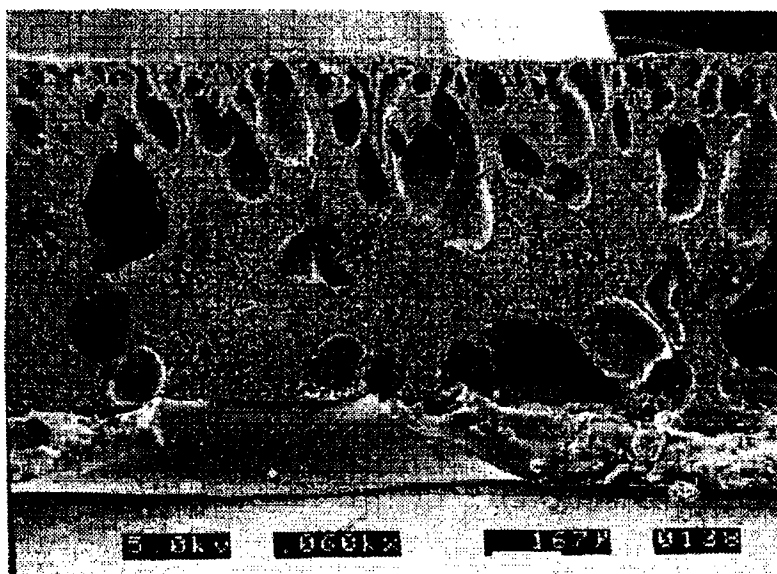
【図3】

FIG. 3



【図4】

FIG. 4



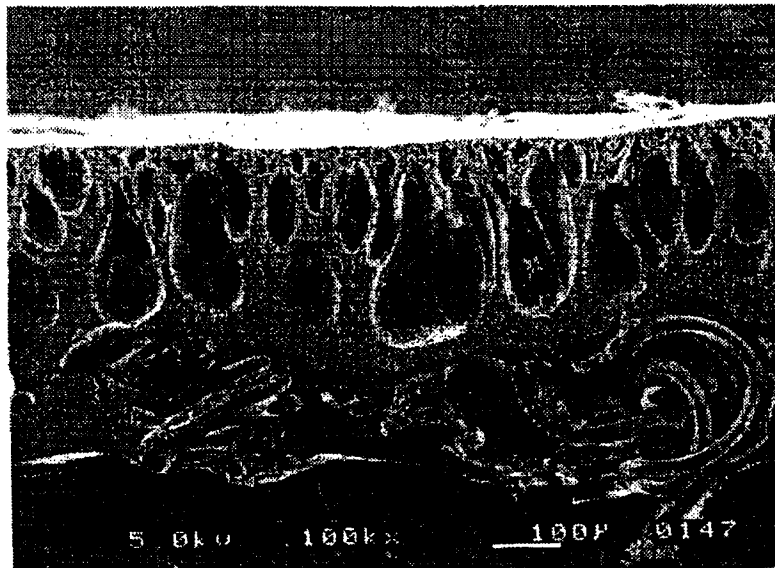
【図5】

FIG. 5



【図6】

FIG. 6



【図7】

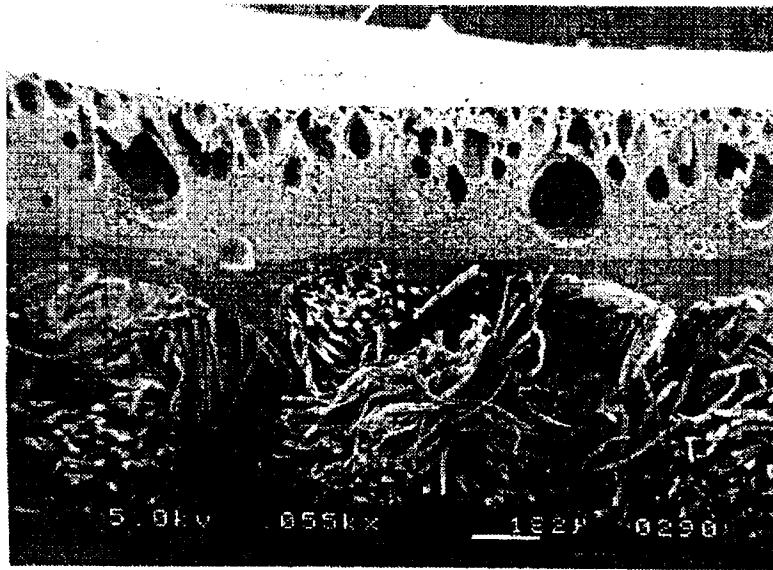
FIG. 7





【図8】

FIG. 8



## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No. PCT/US 94/07168		
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 6 D06N3/14 B29C41/00 B29C41/14 B29C41/22 D06N3/18		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 B29C A43B D06N B29H A61L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	
	Relevant to claim No.	
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9415, April 1994 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A05, AN 94-124453[15] & JP,A,05 073 669 (SEIKO KASEI KK) 15 March 1994 see abstract ---	1,2
X	US,A,3 694 301 (L.E. GRUENEWALD ET AL.) 26 September 1972 see claims 11,12; example 4 ---	1-5
Y	EP,A,0 106 440 (SMITH & NEPHEW ASSOC CO PLC) 25 April 1984 see page 9, line 1 - page 12, line 12; claims --- -/--	1-11
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "A" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
27 January 1995	10.02.95	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 5818 Patentkan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Mathey, X	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Appl. No.  
PCT/US 94/07168

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	GB,A,2 181 691 (PORVAIR LTD) 29 April 1987 see page 4, line 30 - line 65; claims & US,A,4 888 829 cited in the application ---	1-11
Y	GB,A,2 024 100 (W.L. GORE & ASSOCIATES INC.) 9 January 1980 & US,A,4 194 041 cited in the application ---	1-5
Y	US,A,5 204 156 (LUMB ET AL.) 20 April 1993 see column 3, line 21 - column 4, line 6; claims 17,28,30,33 ---	1-5
X	WO,A,90 00643 (W.L. GORE & ASSOCIATES, INC.) 25 January 1990 see claims 1,20,24,35; figures 1,2 ---	1,2,4-10
Y	EP,A,0 310 037 (KURARAY CO., LTD) 5 April 1989 ---	1-11
Y	EP,A,0 398 611 (SLUMBERLAND HOLDINGS LIMITED) 22 November 1990 ---	1-11
Y	US,A,4 443 511 (WORDEN ET AL.) 17 April 1984 ---	1,2
Y	US,A,4 632 860 (D'ANTONIO ET AL.) 30 December 1986 see column 3, line 18 - column 4, line 25; claims 1,7 ---	1,2
A	US,A,3 501 326 (J. HOCHBERG ET AL.) 17 March 1970 -----	1-5

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/US 94/07168

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-3694301	26-09-72	NONE	
EP-A-0106440	25-04-84	AU-B- 563035	25-06-87
		AU-A- 1784283	16-02-84
		CA-A- 1209003	05-08-86
		DE-A- 3374656	07-01-88
		JP-C- 1759861	20-05-93
		JP-B- 4042021	10-07-92
		JP-A- 59049769	22-03-84
		US-A- 4995382	26-02-91
		US-A- 4672956	16-06-87
GB-A-2181691	29-04-87	US-A- 4888829	26-12-89
US-A-4888829	26-12-89	GB-A- 2181691	29-04-87
GB-A-2024100	09-01-80	US-A- 4194041	18-03-80
		CA-A- 1112551	17-11-81
		DE-A, C 2925318	17-01-80
		DE-C- 2954263	06-03-86
		FR-A, B 2429666	25-01-80
		JP-C- 1388850	14-07-87
		JP-A- 55007483	19-01-80
		JP-B- 60039014	04-09-85
		NL-A- 7904783	03-01-80
		SE-B- 445815	21-07-86
		SE-A- 7902163	30-12-79
US-A-4194041	18-03-80	CA-A- 1112551	17-11-81
		DE-A, C 2925318	17-01-80
		DE-C- 2954263	06-03-86
		FR-A, B 2429666	25-01-80
		GB-A, B 2024100	09-01-80
		JP-C- 1388850	14-07-87
		JP-A- 55007483	19-01-80
		JP-B- 60039014	04-09-85
		NL-A- 7904783	03-01-80
		SE-B- 445815	21-07-86
		SE-A- 7902163	30-12-79

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/US 94/07168

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-5204156	20-04-93	US-A- 5126182	30-06-92
		CA-A- 2068945	12-05-93
		EP-A- 0541206	12-05-93
		JP-A- 5239705	17-09-93
		US-A- 5268212	07-12-93
		US-A- 5364678	15-11-94
		CA-A- 2019474	17-04-91
		EP-A- 0445394	11-09-91
		JP-A- 3220377	27-09-91
WO-A-9000643	25-01-90	US-A- 4961985	09-10-90
		AU-B- 618112	12-12-91
		AU-A- 3872989	05-02-90
		DE-D- 68912545	03-03-94
		DE-T- 68912545	05-05-94
		EP-A- 0374245	27-06-90
		JP-B- 6067604	31-08-94
		JP-T- 2503335	11-10-90
EP-A-0310037	05-04-89	JP-A- 1085379	30-03-89
		JP-A- 1085377	30-03-89
		JP-B- 6037750	18-05-94
		DE-A- 3882319	19-08-93
		DE-T- 3882319	17-02-94
		US-A- 5156900	20-10-92
EP-A-0398611	22-11-90	AU-A- 5564590	18-12-90
		CN-A- 1048073	26-12-90
		WO-A- 9014461	29-11-90
		GB-A- 2232905	02-01-91
US-A-4443511	17-04-84	AU-B- 565226	10-09-87
		AU-A- 2192983	13-09-84
		CA-A- 1198045	17-12-85
		EP-A, B 0110626	13-06-84
		GB-A, B 2130525	06-06-84
		JP-C- 1719858	14-12-92
		JP-B- 4003741	24-01-92
		JP-A- 59187845	25-10-84

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

 Intern. AI Application No  
 PCT/US 94/07168

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-4632860	30-12-86	NONE	
US-A-3501326	17-03-70	BE-A- 687279	23-03-67
		DE-A- 1635592	03-02-72
		FR-A- 1494459	
		GB-A- 1122106	
		NL-A- 6613502	28-03-67

---

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), AT, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, ES, FI, GB, HU, JP, KP, KR, KZ, LK, LU, LV, MG, MN, MW, NL, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SK, UA, UZ, VN

(72)発明者 ヘン, ロバー リオン  
アメリカ合衆国, デラウェア 19810, ウ  
ィルミントン, ロングウッド ドライブ  
2640

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 11-106537

(43)Date of publication of application : 20.04.1999

(51)Int.Cl.

C08J 9/00  
A61F 5/44  
A61F 13/15  
B32B 5/18  
B32B 27/32  
// A61F 13/54

(21)Application number : 09-276044

(71)Applicant : KAO CORP

(22)Date of filing : 08.10.1997

(72)Inventor : TORIMAE YASUHIRO  
MASUKI TETSUYA  
KANAZAWA KOJI

**(54) MOISTURE PERMEATIVE FILM AND ABSORBING PRODUCT THEREFROM**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a moisture permeative film having gas permeability, moisture permeability, and water resistance, and, moreover, a good feeling, and manufactured industrially, safely, and rapidly and continuously in a conventional manufacturing process, and absorbing products therefrom.

SOLUTION: This moisture permeative film is prep'd. by molding a polyolefin resin composition containing 30-80 wt.% filler minute particles into a film molding, forming a permeative film by forming a gas permeative minute holes through a pore forming process incl. at least an extension process, and compounding polyolefin particles which melt at a molding temperature at which the resin compsn. is formed into a film molding, but not flow at the molding temperature.